

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044353

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/628

C01B 13/14

H01G 4/12

(21)Application number : 10-210509

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1998

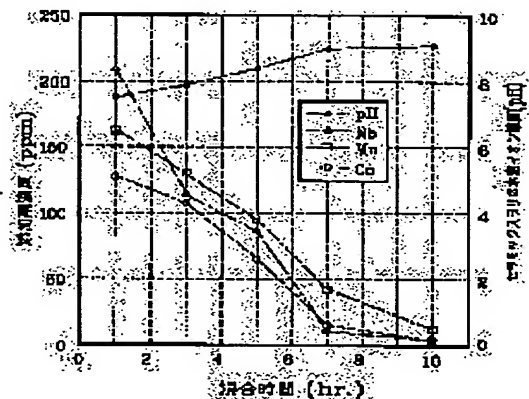
(72)Inventor : YAZAWA KENJI
KONO YASUHISA
TOMIZAWA MASA HARU

(54) PRODUCTION OF CERAMIC POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make urea readily decomposable in an optimal state, make an additive component separate out at a relatively low temperature in a ceramic slurry, deposit the additive component on the surface of a ceramic principal component raw material powder and coat the surface of the ceramic principal component raw material powder with the deposited additive component.

SOLUTION: This method for producing a ceramic powder comprises a step for adding and mixing a precipitant with a ceramic slurry containing a principal component raw material powder of the ceramic and an additive component and a step for drying the mixed ceramic slurry and separating out the ceramic powder contained therein. An enzyme capable of decomposing the precipitant together with the precipitant is added to the ceramic slurry. Urea is usually used as the precipitant and a urease enzyme as a urea hydrolase together with the urea is added. The urea in the ceramic slurry is hydrolyzed with the urea hydrolase to produce ammonia. Thereby, the pH at the time of mixing the ceramic slurry can be raised to separate out the additive element in the ceramic slurry at a relatively low temperature of about 40° C and deposit the separated out additive element on the surfaces of ceramic grains.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44353

(P2000-44353A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 35/628		C 0 4 B 35/00	B 4 G 0 3 0
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	A 4 G 0 4 2
H 0 1 G 4/12	3 6 4	H 0 1 G 4/12	3 6 4 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-210509

(22)出願日 平成10年7月27日(1998.7.27)

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72)発明者 矢沢 健二

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 河野 泰久

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74)代理人 100081927

弁理士 北條 和由

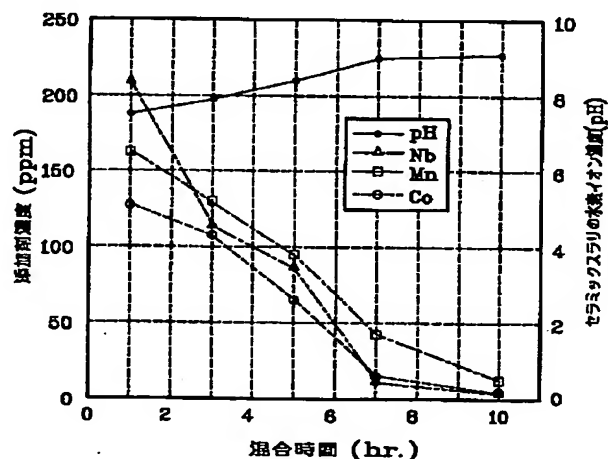
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミック粉末の製造方法

(57)【要約】

【課題】 尿素が最適な状態で分解しやすくし、セラミックスラリー中において、比較的低温で添加物成分の析出を可能とし、これをセラミック主成分原料粉末の表面に沈着させて、同セラミック主成分原料粉末の表面にコーティングする。

【解決手段】 セラミック粉末の製造方法は、セラミックの主成分原料粉末と添加物成分を含むセラミックスラリーに沈殿剤を加え、混合する工程と、この混合したセラミックスラリーを乾燥し、それに含まれるセラミック粉末を析出させる工程とを有する。沈殿剤と共に沈殿剤を分解する酵素をセラミックスラリーに添加する。前記沈殿剤としては、通常尿素が使用され、この尿素と共に、尿素分解酵素としてのウレアーゼ酵素が添加される。この尿素分解酵素により、セラミックスラリー中の尿素を分解してアンモニアを生成させる。これにより、セラミックスラリーの混合時のpHが上昇し、セラミックスラリー中で添加物元素を40℃前後の比較的低い温度で析出させ、これをセラミック粒子の表面に沈着させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックの主成分原料粉末と添加物成分を含むセラミックスラリーに沈殿剤を加え、混合しながら、添加物成分を析出させる工程と、この混合したセラミックスラリーを乾燥し、それに含まれるセラミック粉末を析出させる工程とを有するセラミック粉末の製造方法において、沈殿剤と共に沈殿剤を分解する酵素をセラミックスラリーに添加した後、セラミックスラリーを混合することを特徴とするセラミック粉末の製造方法。

【請求項2】 沈殿剤が尿素であることを特徴とする請求項1に記載のセラミック粉末の製造方法。

【請求項3】 酵素が尿素分解酵素であることを特徴とする請求項2に記載のセラミック粉末の製造方法。

【請求項4】 酵素がウレアーゼ酵素である請求項3に記載のセラミック粉末の製造方法。

【請求項5】 沈殿剤と共に沈殿剤分解酵素をセラミックスラリーに添加することにより、セラミックスラリー中の沈殿剤を分解してアンモニアを生成させることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のセラミック粉末の製造方法。

【請求項6】 セラミックスラリー中で添加物元素を40℃前後の温度で析出させ、これをセラミック粒子の表面に沈着させることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のセラミック粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、積層セラミック多層基板等のセラミック電子部品の原料となるセラミック粉末であって、セラミックの主成分原料粉末にセラミック添加物を添加したセラミック粉末の製方法に関する。特に、セラミックの主成分原料粉末に対するセラミック添加物の分散性を向上させることができるセラミック粉末の製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】素地にセラミックを使用したセラミック電子部品の代表的なものとして、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクタ、セラミックバリスタ、積層セラミックLC部品、積層セラミック多層基板等がある。例えば、積層セラミックコンデンサの素地を形成するためのセラミック原料粉末は、一般に次のような工程により製造される。まず、誘電体であるチタン酸バリウム等のセラミック主成分原料粉末と複数のセラミック添加物粉との混合物に、水と分散剤とを混ぜ、スラリーとして湿式混合する。その後、このセラミックスラリーを適宜の乾燥機で乾燥し、固化することにより、セラミック粉末を得る。

【0003】セラミック原料粉末にセラミック添加物を添加する目的は大きく分けて二つある。一つは温度特性の改善で、このような目的で添加される添加剤として

は、母材となる誘電体のキュリー点を変化させるシフターやキュリー点付近の誘電率を抑制するデフ・レッサ等として作用する金属化合物をあげることができる。このような添加物はセラミックの電気的特性を著しく変化させるものとなる。もう一つは、粉末の低温での焼結性を向上させることで、このような目的で添加される添加剤としては、シリカ等の低融点化合物をあげることができる。

【0004】近年、積層セラミックコンデンサ等のセラミクス電子部品は小型化、高性能化が著しい。例えば、積層セラミックコンデンサの場合、小形化と大容量化が著しい。これに伴い、積層セラミックコンデンサの素地を形成する誘電体層の厚みが著しく薄くなってきている。このような状況下において、誘電体層の中の添加物成分の分散が不均一であると、誘電体層の電気的特性が局部的に異なって不均一化し、積層セラミックコンデンサの温度特性、品質、信頼性を著しく低下させる。このため、積層セラミックコンデンサの特性、品質、信頼性を保持するためには、誘電体層の中の添加物成分の均一な分散が不可欠である。

【0005】誘電体層の中の添加物成分の分散は、焼成前のセラミクス原料粉末における添加物成分の分散の履歴にある程度依存することが分かっている。従って、誘電体層の中の添加物成分の均一な分散のためには、セラミック原料粉末に対する添加物成分の分散性が極めて重要である。セラミック原料粉末に添加物成分を離水溶性の粉末として加え、セラミックスラリーとした場合、粉末レベル以上の分散は望めない。そこで、添加物成分として易水溶性の化合物を加えて、金属イオン化すれば分散は原子レベルに達し、均一な分散が図れる。しかし、液相のままだと乾燥時に水の蒸発に伴って、イオンが移動して濃縮され、偏析してしまう。そこで、あらかじめ水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等の塩基を加え、セラミックスラリーを水酸化物として乾燥し、粉末を析出固定化させると組成の分散は良好となると考えられる。

【0006】ところが、塩基がアンモニア水等の揮発性の化合物の場合は、スラリーを乾燥するときに、その初期に塩基が蒸発してしまい、pHが低下し、水酸化物の再溶出が起こる。また、セラミックスラリーに塩基を過剰に投入し、セラミクススラリーのpHを高くしても、一般に水酸化物は高pHではゲル化し易いものが多く、偏析の原因となる。一方、不揮発性の水酸化バリウムや水酸化ナトリウム等の塩基の場合、バリウムやナトリウムが製品の電気的特性に悪影響を及ぼす。

【0007】また、添加物成分を分散させてセラミック粉末を製造する方法として、尿素沈殿法がある。この尿素沈殿法によるセラミック粉末の製造方法の概略を説明すると、まず、セラミックの主成分原料粉末を分散してセラミックスラリーを作る。このセラミックスラリーに前記

添加物溶液と尿素を加え、混合する。このとき、添加剤成分は沈殿剤である尿素の存在のもとに、セラミックスラリー中で析出し、セラミック主成分原料粉末の表面に沈着する。その後、この混合したセラミックスラリーを乾燥し、それに含まれるセラミック粉末を析出させることにより、セラミック主成分原料粉末の表面に添加剤成分がコーティングされたセラミック粉末が得られる。

【0008】

【発明が解決しようとしている課題】この尿素沈殿法において、セラミック主成分原料粉末の周囲に添加物元素を均一に沈着させるためには、セラミックスラリーの混合及び乾燥工程において、尿素が最適な状態で分解するように正確に温度制御する必要がある。しかしながら、現実には、セラミックスラリーの混合及び乾燥工程において、尿素が最適な状態で分解するように正確に温度制御することが困難であり、そのため、セラミック主成分原料粉末に対して均一に添加物成分が分散したセラミック粉末を得ることが困難であった。以上の課題は、積層セラミックコンデンサ用のセラミックス原料粉末を製造する場合だけでなく、他のセラミックス電子部品用のセラミックス原料粉末を製造する場合も同様である。

【0009】そこで、本発明は前記従来のセラミック原料粉末の尿素沈殿法による製造方法の課題に鑑み、尿素が最適な状態で分解しやすくし、セラミックスラリー中において、比較的低温で添加物成分の析出を可能とし、これをセラミック主成分原料粉末の表面に沈着させて、同セラミック主成分原料粉末の表面にコーティングし、これによってセラミック主成分原料粉末に対して添加剤成分が均一に分散したセラミック原料粉末が得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明では、前記の目的を達成するため、セラミック主成分原料粉末に添加剤を混合したセラミックスラリーに、尿素等の沈殿剤を添加し、セラミックスラリー中に添加剤成分を析出させ、これをセラミック主成分原料粉末の表面の沈着させるに当たり、沈殿剤である尿素を加水分解する酵素を添加する。これにより、沈殿剤である尿素を加水分解してアンモニアを発生させ、これによってセラミックスラリーのpHの上昇を図る。そして、40℃前後の比較的低温において、セラミックスラリー中で添加物成分を析出させ、これをセラミック主成分原料粉末の表面に沈着させる。これにより、セラミック主成分原料粉末の表面に添加剤成分をコーティングし、セラミック主成分原料粉末に対して添加剤成分が均一に分散したセラミック原料粉末を得ることを可能としたものである。

【0011】すなわち、本発明によるセラミック粉末の製造方法は、セラミックの主成分原料粉末と添加物成分を含むセラミックスラリーに沈殿剤を加え、混合しながら、添加物成分を析出させる工程と、この混合したセラ

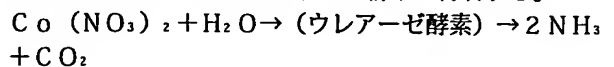
ミックスラリーを乾燥し、それに含まれるセラミック粉末を析出させる工程とを有するセラミック粉末の製造方法において、沈殿剤と共に沈殿剤を分解する酵素をセラミックスラリーに添加した後、セラミックスラリーを混合することを特徴とするものである。

【0012】前記沈殿剤としては、通常尿素が使用され、この尿素と共に、尿素分解酵素としてのウレアーゼ酵素が添加される。この尿素分解酵素により、セラミックスラリー中の尿素を分解してアンモニアを生成させる。これにより、セラミックスラリーの混合時のpHが上昇し、セラミックスラリー中で添加物元素を40℃前後の比較的低い温度で析出させ、これをセラミック粒子の表面に沈着させることができる。ここで、ウレアーゼ酵素はジャックビーンズ(Jack Beans)由来のものやBacillus Pasteurii由来のものが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、積層セラミックコンデンサ用のセラミック粉末を製造する場合を例として、その実施の形態を説明する。まず、積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成するためのセラミック主成分原料となるチタン酸バリウム粉末を、分散媒であるエチレングリコールに投入し、分散機にかけて分散し、セラミックスラリーを得る。他方、添加剤として適量のCo(NO₃)₂、Mn(CH₃COO)₂、NbCl₅等を添加する。Co(NO₃)₂、Mn(CH₃COO)₂等は、水に溶解し、またNbCl₅は、一旦希塩酸に溶解した後、40℃前後の温度で1時間攪拌混合する。次に、これらの添加剤溶液を、前記セラミックスラリーに添加し、また沈殿剤としてCO(NH₂)₂を、その分解酵素としてウレアーゼ酵素をそれぞれ加え、40℃前後の温度で10時間程攪拌する。

【0014】このとき、尿素分解酵素であるウレアーゼ酵素により、下記のようにして尿素が加水分解され、アンモニアが生成する。その結果、セラミックスラリーのpHが上昇し、比較的低温の40℃前後の温度でセラミックスラリー中の添加剤成分が析出し、セラミックの主成分原料粉末であるチタン酸バリウム粉末に付着する。



【0015】次に、このセラミックスラリーをバットに空け、185℃前後の温度に保った乾燥室で乾燥する。これにより、セラミック粉末が析出、固定化され、セラミック主成分原料となるチタン酸バリウム粉末に添加剤成分が均一にコーティングされたセラミック粉末が得られる。以上は、積層セラミックコンデンサ用のセラミックス複合粉体の製造方法を例に説明したが、他のセラミックス電子部品用のセラミックス複合粉体の製造方法としても、同様の製造方法が適用できる。

【0016】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について、具体的数値をあげて説明する。

（実施例1）積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成するためのセラミック主成分原料となるチタン酸バリウム粉末100gを、分散媒である200mlのエチレングリコールに投入し、分散機に30分かけて分散し、セラミックスラリを得た。一方、添加剤として、前記チタン酸バリウムに対して1.5mol%のCo(NO₃)₂と、同じくチタン酸バリウムに対して0.5mol%のMn(CH₃COO)₂を100mlのイオン交換水に溶解した。また、同じくチタン酸バリウムに対して0.2mol%のNbCl₅を、一旦希塩酸に溶解した後、50℃の温度で1時間攪拌混合した。

【0017】次に、これらの添加剤溶液を、前記セラミックスラリに添加し、また沈殿剤として150gのCO(NH₂)₂を、その分解酵素として25gのウレアーゼ酵素をそれぞれ加え、40℃の温度で10時間攪拌した。この攪拌、混合中に、混合開始から1時間、3時間、5時間、7時間及び攪拌終了時（10時間）のセラミックスラリを抽出し、それを濾過し、その濾液をIP

C分析すると共に、pHを測定した。

【0018】その結果、表1及び図1に示すように、セラミックスラリ中の各添加成分の溶出イオン濃度は混合時間の経過に従い減少した。また、混合開始から1時間後のpHは7.5であったが、混合開始から5時間後のpHは9.0まで上昇した。そして、最終的な各添加成分のセラミックスラリ中の溶出イオン濃度は、何れも10ppm以下となり、各添加成分がセラミック主成分原料粉末の表面に析出したことが明らかとなった。

【0019】10時間攪拌したセラミックスラリは、バットに空け、185℃前後の温度に保った乾燥室内で乾燥し、セラミック粉末を得た。このようにして得られたセラミック粉末を、EPMA(Electric Probe Micro Analysis)マッピングにより、チタン酸バリウム粉末に対するCo、Mn、Nbの分散状態を確認した。このEPMAマッピングによる分析結果では、チタン酸バリウム粉末に対してCo、Mn、Nbは何れも均一に分布しており、偏析は見られなかった。またTEMで観察したところ、各添加成分が均一にチタン酸バリウム表面にコーティングされていることが確認された。

【0020】

【表1】

	Co	Mn	Nb	pH
1	126	167	211	7.5
8	102	127	110	7.9
5	66	92	87	8.6
7	16	41	15	9.0
10	5	8	5	9.1

【0021】（実施例2）積層セラミックコンデンサの

誘電体層を形成するためのセラミック主成分原料となるBaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃粉末100gを、300mlのイオン交換水に投入し、分散機に30分かけて分散し、セラミックスラリを得た。このセラミックスラリに、添加剤として前記チタン酸バリウムに対して5.0mol%のCo(NO₃)₂と、同じくチタン酸バリウムに対して0.1mol%のMn(CH₃COO)₂と、2.0mol%のEr(NO₃)₃とを添加し、溶解した。そして、このセラミックスラリを、35℃の温度に保持し、沈殿剤として180gのCO(NH₂)₂を、その分解酵素として30gのウレアーゼ酵素をそれぞれ添加し、35℃の温度を保持しながら、7時間攪拌した。

【0022】7時間攪拌した後のセラミックスラリをICP分析したところ、前記実施例1と同様に、最終的な各添加成分のセラミックスラリ中の溶出イオン濃度は、10ppm以下となり、各添加成分がセラミック主成分原料粉末の表面に析出したことが明らかとなった。7時間攪拌したセラミックスラリは、バットに空け、185℃前後の温度に保った乾燥室内で乾燥し、セラミック粉末を得た。このようにして得られたセラミック粉末を、EPMAカラーマッピングにより、チタン酸バリウム粉末に対するCo、Mn、Erの分散状態を確認した。このEPMAカラーマッピングによる分析結果では、チタン酸バリウム粉末に対してCo、Mn、Erが何れも均一に分布しており、偏析は見られなかった。またTEMで観察したところ、各添加成分が均一にチタン酸バリウム表面にコーティングされていることが確認された。

【0023】（比較例）前記実施例1において、セラミックスラリにウレアーゼ酵素を添加しなかったこと以外は、同実施例1と同様にして、セラミックスラリを10時間攪拌した後、乾燥し、セラミック粉末を得た。10時間攪拌した後のセラミックスラリをICP分析したところ、最終的な各添加成分のセラミックスラリ中の溶出イオン濃度は、70ppmを超えており、各添加成分がセラミック主成分原料粉末の表面に析出していないことが明らかとなった。また、得られたセラミック粉末を、EPMAカラーマッピングにより、チタン酸バリウム粉末に対するCo、Mn、Nbの分散状態を確認した結果、チタン酸バリウム粉末に対するCo、Mn、Nbの分散は不均一であり、偏析が多く見られた。

【0024】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によるセラミック粉末の製造方法では、セラミック主成分原料粉末に添加剤成分を混合したセラミックスラリに、尿素等の沈殿剤を添加し、セラミックスラリ中で添加剤を析出させて、これをセラミック主成分原料粉末の表面に被着させるに当たり、沈殿剤である尿素を加水分解してアンモニアを発生させ、これによってセラミックスラリのpHの上昇を図ることができる。これにより、40℃前後の比較的低温において、セラミックスラリ中で添加物成分を

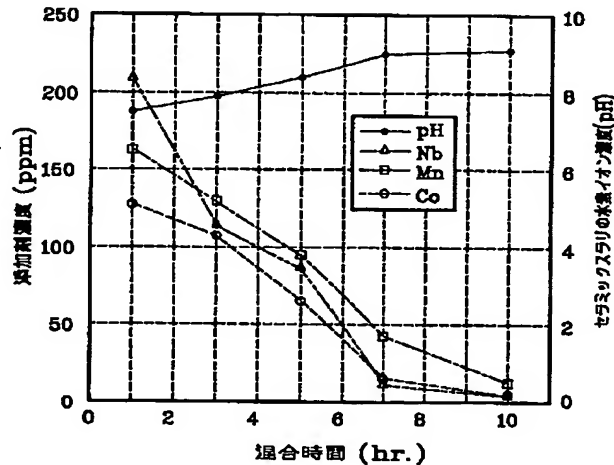
析出させ、これをセラミック主成分原料粉末の表面に沈着させることができる。その結果、セラミック主成分原料粉末に対して添加剤を均一に分散させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

*

＊【図1】本発明の実施例におけるセラミックスラリの混合工程において、セラミックスラリ中の添加物成分の溶解濃度及び、セラミックスラリの水素イオン濃度の時間的変化を示すグラフである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年7月31日（1998. 7. 31）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】前記沈殿剤としては、通常尿素が使用され、この尿素と共に、尿素分解酵素としてのウレアーゼ※

※酵素が添加される。この尿素分解酵素により、セラミックスラリ中の尿素を分解してアンモニアを生成させる。これにより、セラミックスラリの混合時のpHが上昇し、セラミックスラリ中で添加物元素を40℃前後の比較的低い温度で析出させ、これをセラミック粒子の表面に沈着させることができる。ここで、ウレアーゼ酵素はジャックビーンズ（Jack Beans）由来のものやバチルスパスツール（Bacillus Pasteurii）由来のものが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 富沢 正治
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 AA17 AA20 AA25
AA28 BA05 GA04 GA16 PA11
4G042 DB01 DB12 DB22 DB24 DC03
DD04 DD10 DE04 DE06 DE08
5E001 AE00 AE02 AE03 AE04 AH00
AJ02